

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087837

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C08G 81/00

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 08-240420

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.09.1996

(72)Inventor : SAKATA KAZUYA

OKADA YASUO

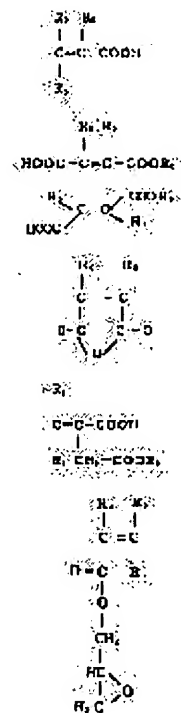
HATA MASAOKI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymer containing a specified gel component and being useful to obtain an electrophotographic toner by reacting a specified carboxylic vinyl resin with a glycidyl-containing vinyl resin.

**SOLUTION:** This polymer is obtained by reacting a carboxyl-containing vinyl resin based on a copolymer of at least one carboxyl-containing vinyl monomer selected among carboxyl-containing vinyl monomers represented by formulas I to V (wherein R<sup>0</sup> is H or a 1-10C alkyl) with another vinyl monomer with a copolymer of a vinyl monomer represented by the formula VI with another vinyl monomer, has a molecular weight distribution having the first peak in the region of a molecular weight of 1,000-30,000 and the second peak in the region of a molecular weight of 150,000-600,000 when its tetrahydrofuran solubles are analyzed by GPC, contains 1-30wt.%, based on the total weight, gel and has a glass transition temperature of 45-75°C.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

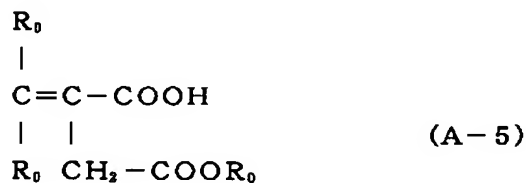
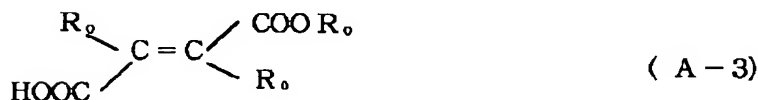
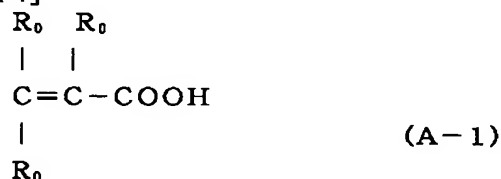
**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

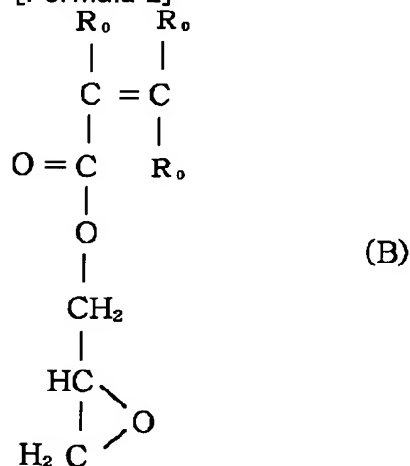
[Claim 1] a following general formula (A-1) unsaturated carboxylic acid and a following general formula (A-2) with which it is expressed by [the-izing 1] [-izing 1] (A-3) [-izing 1] (A-4) [-izing 1] or (A-5) COOH content polyvinyl resin (A) which becomes considering a copolymer of a vinyl monomer which has at least one sort of one or more COOH groups chosen from a group which consists of unsaturated dicarboxylic acid expressed with [the-izing 1] or its acid anhydride, and those monoester, and other vinyl monomers as a subject, and a general formula (B) a vinyl monomer which has a glycidyl group expressed with [the-izing 2] -- being concerned -- others -- it being a polymer produced by reacting and glycidyl group content polyvinyl resin (B) which becomes considering a copolymer with a vinyl monomer as a subject, In molecular weight distribution by GPC (gel permutaion chromatograph) of tetrahydrofuran (THF) extractives of the polymer concerned, A molecular weight has at least one for the 1st peak to a field of 1,000-30,000, And a polymer which a molecular weight has the 2nd peak to a field of 150,000-600,000, and is characterized by the glass transition temperature being 45-75 \*\* into the total amount including a part for 1 to 30% of gel.

[Formula 1]



(Among the formula,  $R_0$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-10, may be the same respectively or may differ.)

[Formula 2]



(Among the formula,  $R_0$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-10, may be the same respectively or may differ.)

[Claim 2] The polymer according to claim 1 the 1st peak area area and whose 2nd peak area surface ratio are 60 / 40 – 95/5 with the 1st peak area area and the 2nd peak area area bordering on the minimal value which is between the 1st peak and the 2nd peak in molecular weight distribution by GPC of THF extractives.

[Claim 3] The polymer according to claim 1 which weight average molecular weight of the above-mentioned glycidyl group content polyvinyl resin (B) is 3,000-40, and 000, and has a 0.005-0.1-mol epoxy group in the total amount 100g of the glycidyl group content polyvinyl resin (B) concerned.

[Claim 4] The polymer according to claim 1, wherein content of a COOH group in the above-mentioned COOH content polyvinyl resin (A) is 1.0 – 30 KOHmg/g as acid value.

[Claim 5] The polymer according to claim 1 which blends glycidyl group content polyvinyl resin (B) per 1 mol of COOH groups in the above-mentioned COOH content polyvinyl resin (A), and at a rate of having 0.01-1.0 mol as a glycidyl group.

[Claim 6] A toner for electro photography which contains the polymer according to claim 1 to 5 as a binder, and contains 50% of the weight or more of the polymer concerned in a total amount.

[Claim 7] The toner for electro photography according to claim 6 which mean particle diameter of the above-mentioned binder grinds to 0.1-1.5 mm, and it comes to mix.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the toner for electro photography for developing an electrostatic charge image in electro photography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc. It can respond to a high speed copying machine in more detail, and, moreover, is related with high resolution and the toner for electro photography which is high definition and was excellent in grindability.

[0002]

[Description of the Prior Art]The electro photography direction for use in the PPC (Plain Paper Copy method) copying machine and printer which generally transfer the toner image formed on the photo conductor on a recording form, After forming an electrostatic latent image on an optical photo conductor, developing this latent image using a toner subsequently and transferring a toner image on sheets, such as paper, to be established, the method of carrying out heat fixing with a hot calender roll is performed. Since fixing performs this method under heat pressing, it is quick, moreover its thermal efficiency is very good, therefore its fixing efficiency is dramatically good. However, while thermal efficiency is good in this hot calender roll method type, in order that the hot calender roll surface and a toner may contact by a molten state, a toner carries out adhesion transition on the hot calender roll surface, and there is a problem that this re-transfers to the following sheet to be established, and soils on it (offset phenomenon).

[0003]- The way and the copying machine point to the direction of improvement in the speed.

The speed of a fixing roll also becomes quick inevitably and the toner which can be established with short-time heating is demanded.

In order to make it established as much as possible for a short time, it is required to be a quantity flow at the time of melting. In order to raise fixability generally, it is effective by reducing the glass transition temperature (henceforth T<sub>g</sub> point) of the resin used for a toner, but the phenomenon which is not preferred in which the toner under preservation blocks with that cuts. For that purpose, although it is thought that what is necessary is just to make small the molecular weight of the resin used for a toner, the cohesive force of resin due to a molecular weight fall is insufficient, and it becomes easy to generate an offset phenomenon conversely, and is not desirable. For this reason, although mobility falls victim to some extent, mixed use is carried out with the thing of low molecular weight, and the thing of the amount of polymers, and balance is usually given for the cohesive force which the thing of the amount of polymers has, and the mobility which the thing of low molecular weight has. As such an example, the art concerning JP,55-6895,B, JP,63-32180,B, USP No. 4,921,771, etc. is proposed, for example. However, although the copying machine of ten to 30-sheet the copy speed for /was conventionally in use, development marketing also of 50 to 100-sheet many high speed copying machines like [ for /] is carried out in recent years. To such improvement in the speed, there is a case where it corresponds by improvement that it is not yet enough and mechanical etc., plentifully. For example, the silicone oil was applied in cloth or paper on the surface of the hot calender roll, and offset is prevented. In this case, although it is dramatically effective in that offset of a toner is prevented, since the device for supplying the fluid for offset prevention is needed and equipment of machinery becomes complicated, mechanical repair and management become complicated, lead to a cost hike, and are not preferred. A silicone oil etc. may evaporate with heat and may pollute the inside of a plane. Therefore, development of the toner for high speed machines (oilless fixing method) in the method (oilless fixing method) which does not need spreading of the above-mentioned

silicone oil etc. is desired.

[0004]A manuscript becomes very beautifully and clear with the rise of printer performance, and the appearance of the copying machine which can reproduce a manuscript as faithfully as possible has also come to be required strongly. the thickness a thick thin line is thickly thin, deep a thin deep line thinly and completely same as a very thin line -- it is required for the same form to reproduce a manuscript as faithfully as possible, it is necessary to also make the particle diameter of a toner small, and the diameter-ized toner of a granule has come to be required so that it can reappear also by a for the purpose very thin line. However, if a toner is crushed and it spreads greatly with a hot calender roll at the time of fixing even if it uses the diameter-ized toner of a granule with much trouble, a small-gage wire becomes thick and is not preferred. Although what is necessary is to make [ many / as possible ] the amount of polymers, and just to give elasticity to a toner, in order to make it a toner to be crushed and not spread greatly with a hot calender roll at the time of fixing, it may become the picture which scattered since productive efficiency fell that it is hard to grind in that case and it was easy to mix a coarse toner, and becomes a problem. Although I will generally diameter[ of a granule ]-ize at least to 5-10micro for using high resolution, high definition, and the toner of high reproducibility, in order to make it easy to grind, if low molecular weight is increased, fines will carry out abundant generating at the time of grinding, productive efficiency falls, and a production cost goes up substantially and poses a problem. Since very big energy is required for a grinding process, the improvement in grindability is important also from the field of energy saving.

[0005]- Many toners using crosslinked polymer as an offset prevention method in development of a way and the toner for oilless fixing methods are also proposed. For example, the method of using for JP,60-36582,B the crosslinked polymer manufactured with the emulsion polymerization method is indicated. In this case, if the crosslinked polymer used contains a part for gel 50 to 99% and a part for this gel is increased, It was very difficult for grindability to become good, if grindability gets worse and the amount of another side crosslinked polymer decreases as for it, although offset-proof nature becomes good, but for offset-proof nature to get worse, and to satisfy both offset-proof nature and grindability. In order to stabilize emulsification particles at the time of crosslinked polymer manufacture, it is necessary to make a dispersing agent and a distributed auxiliary agent use together by this method. Since an electrical property is done, and it has an adverse effect on charge stability in order that these dispersing agents may absorb moisture easily, it is necessary to remove these as much as possible after crosslinked polymer manufacture. However, a great labor is required to remove these, and the displacement of wash water also increases and the processing is also serious. In a USP No. 4,966,829 gazette. The vinyl system polymer which a gel component contains 0.1 to 60% of the weight, and at least one molecular weights 3,000-150,000 of the molecular weights 1,000-25,000 of a main peak and a sub peak, or a shoulder have in tetrahydrofuran extractives. It is indicated if the toner to contain is good. However, the method of manufacturing this was the suspension method, and since the dispersing agent and the distributed auxiliary agent were made to use together like an emulsion polymerization method also in this case at the time of manufacture, there was the completely same problem as the above-mentioned emulsion polymerization. For this reason, this invention persons have developed resin (USP No. 4,963,456) by a solution polymerization method as fixable good resin for toners.

[0006]Although resin by a solution polymerization method removes the solvent after the end of a polymerization, since all low volatile constituents, such as an unreacted residual monomer and a decomposition product of an initiator, can be distilled off at this time, it is thought with dramatically few impurities that a stable homogeneous substance is obtained electrically and the optimal thing for toners is obtained. However, the crosslinked polymer manufacture by a solution polymerization method had a problem of it becoming impossible for the wye ZEMBERUKU effect (resin coils around a rabble) to occur and manufacture. Therefore, this invention persons developed the method (USP No. 5,084,368) of polymers-izing as much as possible with bulk etc. further. However, there is a limit, it has continued till the place which conquers offset nature thoroughly, and the things of the amount of polymers which can be manufactured are \*\*\*\* and \*\*. If the toner binder which carried out heating mixing and manufactured the copolymer (A) and cross-linking compound (B) which have a glycidyl group content monomer 3 to 40% is good for JP,60-38700,B, are indicated, but. Since an epoxy group is as abundant \*\* in this toner, the toner of reverse charge occurred by the long-term test, and the problem has been produced in endurance. A toner which is satisfied was not necessarily developed.

Since melt viscosity will become very high by heat kneading at the time of toner creation if the amount of

gel increases, Although heat kneading is carried out at an elevated temperature farther than usual, as a result although there is also a method which additive agents, such as carbon black, a wax, and an electrification regulator, carry out a pyrolysis, and there is a problem that a toner characteristic falls, or carries out heat kneading by high share, In that case, the actual condition is the molecule of binder resin being cut, there being a problem offset-proof nature getting worse, and each having merits and demerits, and being unable to respond to improvement in the speed of a copying machine thoroughly.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In view of the various above-mentioned problems, this invention aims at the improvement in many of all the performances as toners for electro photography, such as image reproducibility, fixability, offset nature, blocking nature, grindability, and electrostatic property, corresponding to improvement in the speed of a copying machine.

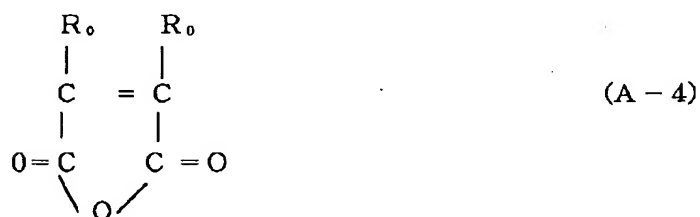
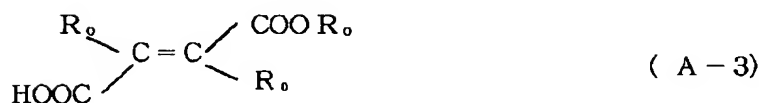
[0008]

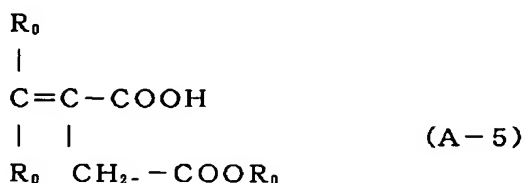
[Means for Solving the Problem]By making a bridge construct by a specific ratio using resin and glycidyl group content polyvinyl resin which were manufactured in two step reactions which perform solution polymerization after mass polymerization, as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should satisfy these demands, It can respond to a high speed machine and art of moreover obtaining high resolution and a toner which is high definition and was excellent in grindability is developed.

[0009]That is, this invention is (1). Following general formula (A-1) Unsaturated carboxylic acid, a following general formula (A-2) with which it is expressed by [the-izing 3] [-izing 3] (A-3) [-izing 3] (A-4) [-izing 3] or (A-5) COOH content polyvinyl resin (A) which becomes considering a copolymer of a vinyl monomer which has at least one sort of one or more COOH groups chosen from a group which consists of unsaturated dicarboxylic acid expressed with [the-izing 3] or its acid anhydride, and those monoester, and other vinyl monomers as a subject, and a general formula (B) a vinyl monomer which has a glycidyl group expressed with [the-izing 4] -- being concerned -- others -- it being a polymer produced by reacting and glycidyl group content polyvinyl resin (B) which becomes considering a copolymer with a vinyl monomer as a subject, In molecular weight distribution by a gel permutaion chromatograph (henceforth [ THF ]) of tetrahydrofuran (henceforth GPC) extractives of the polymer concerned, A molecular weight has at least one for the 1st peak to a field of 1,000-30,000, And a polymer which a molecular weight has the 2nd peak to a field of 150,000-600,000, and is characterized by the glass transition temperature being 45-75 \*\* into the total amount including a part for 1 to 30% of gel.

[0010]

[Formula 3]

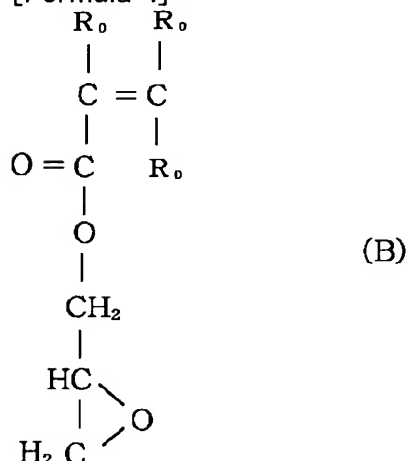




(Among the formula,  $R_0$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-10, may be the same respectively or may differ.)

[0011]

[Formula 4]



(Among the formula,  $R_0$  expresses the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-10, may be the same respectively or may differ.)

(2) THF -- extractives -- GPC -- depending -- molecular weight distribution -- setting -- the -- one -- a peak -- the -- two -- a peak -- between -- it is -- the minimal value -- a boundary -- the -- one -- a peak area -- area -- the -- two -- a peak area -- area -- carrying out -- the -- one -- a peak area -- area -- the -- two -- a peak area -- surface ratio -- 60 -- / -- 40 - 95 -- / -- five -- it is -- the above -- ( -- one -- ) -- a statement -- a polymer .

(3) A polymer of the above-mentioned (1) statement which weight average molecular weight of the above-mentioned glycidyl group content polyvinyl resin (B) is 3,000-40, and 000, and has a 0.005-0.1-mol epoxy group in the total amount 100g of the glycidyl group content polyvinyl resin (B) concerned.

(4) A polymer of the above-mentioned (1) statement, wherein content of a COOH group in the above-mentioned COOH content polyvinyl resin (A) is 1.0 - 30 KOHmg/g as acid value.

(5) A polymer of the above-mentioned (1) statement which blends glycidyl group content polyvinyl resin (B) per 1 mol of COOH groups in the above-mentioned COOH content polyvinyl resin (A), and at a rate of having 0.01-1.0 mol as a glycidyl group.

(6) A toner for electro photography which contains a polymer given [ above-mentioned ] in (1) - (5) as a binder, and contains 50% of the weight or more of the polymer concerned in a total amount.

(7) A toner for electro photography of the above-mentioned (6) statement which mean particle diameter of the above-mentioned binder grinds to 0.1-1.5 mm, and it comes to mix.

[0012] Unsaturated carboxylic acid expressed with above-mentioned general formula (A-1) - (A-5) as a COOH content vinyl monomer used for manufacture of COOH content polyvinyl resin (A) used in this invention, It is a vinyl monomer which has at least one sort of one or more COOH groups chosen from a group which consists of unsaturated dicarboxylic acid or an acid anhydride of those, and those monoester, For example, acrylic acid, methacrylic acid, cinnamon acid, maleic acid, a maleic anhydride, Boletic acid, itaconic acid, maleic acid monoethyl, maleic acid monobutyl, Maleic acid monooctyl, boletic acid monomethyl, boletic acid monoethyl, a kind which are boletic acid monobutyl, boletic acid propyl, boletic acid monooctyl, etc., and was chosen from these COOH content vinyl monomers -- or two or more sorts are mixed, copolymerization is carried out to other vinyl monomers, and COOH content polyvinyl resin (A)

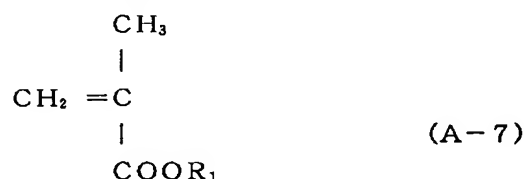
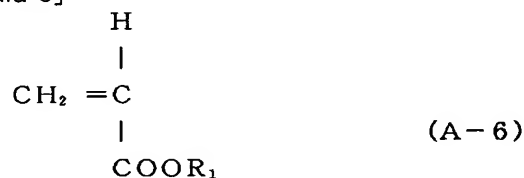
is manufactured.

[0013] A vinyl monomer containing a glycidyl group as which glycidyl group content polyvinyl resin (B) is expressed in the above-mentioned general formula (B). For example, it is the resin of a kind and other monomers of vinyl monomers, such as metaglycidyl acrylate, acrylic acid beta methyl glycidyl, metaglycidyl acrylate, and methacrylic acid beta methyl glycidyl, produced by carrying out copolymerization at least.

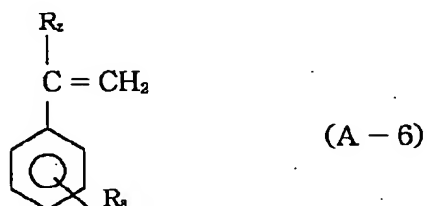
[0014] As other vinyl monomers which carry out copolymerization to a vinyl monomer which has a COOH content vinyl monomer or a glycidyl group, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, Butyl acrylate, acrylic acid octyl, acrylic acid cyclohexyl, Acrylic acid lauryl, acrylic acid stearyl, acrylic acid benzyl, Following general formulas, such as acrylic acid furfuryl, acrylic acid tetrahydrofurfuryl, acrylic acid ethoxyl, acrylic acid butoxyl, acrylic acid dimethylamino methyl ester, and acrylic acid dimethylamino ethyl ester (A-6) The acrylic ester expressed with [the-izing 5]; Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, butyl methacrylate, Octyl methacrylate, methacrylic acid lauryl, stearyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, furfuryl methacrylate, Following general formulas, such as methacrylic acid tetrahydrofurfuryl, methacrylic acid hydroxyethyl, methacrylic acid hydroxypropyl, and hydroxybutyl methacrylate, methacrylic acid dimethylamino methyl ester, and methacrylic acid dimethylamino ethyl ester (A-7) Methacrylic acid ester species expressed with [the-izing 5]; following general formulas, such as vinyltoluene, alpha and methylstyrene, KURORU styrene, and styrene (A-8) An aromatic vinyl monomer expressed with [the-izing 6]; following general formulas, such as dibutyl maleate, dioctyl maleate, boletic acid dibutyl, and boletic acid dioctyl (A-9) The unsaturated-dibasic-acid dialkyl ester expressed with [the-izing 7]; following general formulas, such as vinyl acetate and vinyl propionate (A-10) The vinyl ester expressed with [the-izing 8]; following general formulas, such as acrylonitrile, meta-acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, N substitution acrylamide, and N substitution methacrylamide (A-11) [-izing 9] Or (A-12) (\*\* 10) a nitrogen-containing vinyl monomer expressed; divinylbenzene (poly), Following general formulas, such as ethylene glycol diacrylate and ethylene glycol dimethacrylate (poly) (A-13) [-izing 11] Or (A-14) (\*\* 11) a divinyl compound expressed; following general formulas, such as butadiene, chloroprene, a neoprene, and isobutylene (A-15) it is a conjugate diolefin system unsaturated monomer etc. which are expressed with [the-izing 12] -- at least one sort of these vinyl monomers -- or two or more sorts are mixed and it is used. As a vinyl monomer especially desirable in these, they are styrene, acrylic ester, methacrylic acid ester species, boletic acid dialkyl ester, acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, etc.

[0015]

[Formula 5]



[0016] [Formula 6]



[0017]

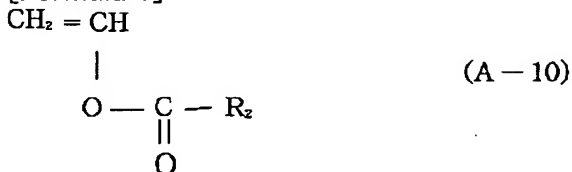


[Formula 7]



[0018]

[Formula 8]



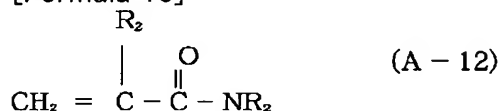
[0019]

[Formula 9]



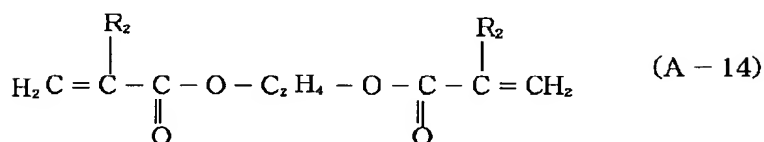
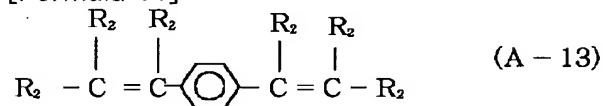
[0020]

[Formula 10]



[0021]

[Formula 11]



[0022]

[Formula 12]



the inside of an upper type, and  $R_1$  -- a hydrogen atom or the alkyl group of the carbon numbers 1-20. An alkoxyl group, benzyl, a furfuryl group, a tetrahydrofurfuryl group, The alkyl group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-5 or an alkoxyl group, and  $R_3$  express the alkyl group or alkoxyl group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon numbers 1-5, and as for them, a dimethylamino alkyl group and  $R_2$  may be mutually the same, or may differ from each other.

[0023] Although publicly known methods, such as solution polymerization, mass polymerization, suspension polymerization, and an emulsion polymerization, are employable as a polymerization method, In order to adjust molecular weight distribution of COOH content polyvinyl resin (A) of this invention, it is also possible to manufacture the above directly as a raw material, but. It is also possible to mix and manufacture what polymerized a polymer (H) and a low molecule polymer (L) independently by publicly known methods, such

as the \*\*\*\*\* No. 15751 [ 64 to ] gazette, beforehand, respectively.

[0024]Although it is used as a solvent in solution polymerization of this invention out of aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, ethylbenzene, orthoxylene, meta xylene, paraxylene, and cumene, independent or combining, it is also possible to choose other solvents and to adjust a molecular weight.

[0025]As a polymerization initiator, all things usable as a radical polymerization initiator can usually be used. For example, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-Azobis (4-methoxy-2 and 4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-Azobis (-2,4-dimethylvaleronitrile) and 2,2'-azobis (-2 methylbutyronitrile), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, 1,1'-Azobis (1-cyclohexane carbo nitril), 2-(Cava moil azo)- Isobutyronitrile, 2,2'-Azobis (2,4,4-trimethyl pentane), 2-phenylazo 2,4-dimethyl-4-Methoxy valeronitrile, 2,2'-Azo initiators, such as azobis (2-methyl-propane), Methyl ethyl ketone peroxide, acetylacetone peroxide, Ketone peroxides, such as cyclohexanon peroxide, 1,1-bis(tert-butyl peroxide)-3,3,5-Trimethylcyclohexane, Peroxy ketals, such as 1,1-bis(butylperoxy)cyclohexane and 2,2-bis(tert-butyl peroxide)butane. t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, Hydroperoxide, such as 1,1,3, and 3-tetramethyl BUCHIRUHAIDORO peroxide. Di-t-Butyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, Di-cumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, Dialkyl peroxide, such as alpha and alpha'-bis(t-butyl par OKISHISO propyl)benzene, Isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, 3 and 5,5-trimethylhexanoyl peroxide, Diacyl peroxide, such as benzoyl peroxide and m-toluoyl peroxide, Di-isopropyl peroxy dicarbonate, di-2-ethylhexylperoxydicarbonate, Di-n-Peroxy dicarbonate, such as propylperoxy dicarbonate, di-2-ethoxyethyl peroxy carbonate, di-methoxyisopropyl peroxydicarbonate, and JI (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxy carbonate. Sulfonyl peroxide, such as acetylcyclohexylsulfonyl peroxide. T-butyl peroxyacetate, t-butylperoxy isobutylate, T-butylperoxy neodecanoate, cumil peroxy neodecanoate, T-butylperoxy2-ethylhexanoate, t-butyl peroxy laurate, T-butyl peroxybenzoate, t-butyl PAOKISHISOBURO pill carbonate, di-t-Although peroxy ester species, such as butyl JIPA oxy isophthalate, etc. can be illustrated, they are independent, or two or more sorts use them, mixing. It can be used choosing suitably with reaction temperature, monomer concentration, etc., and the kind and quantity are usually brewing monomers. Per 100 weight sections 0.01-10 weight-section use is carried out.

[0026]In molecular weight distribution by GPC of \*\* and THF extractives, a polymer obtained by this invention has 1st at least one peak to a field of the molecular weights 1,000-30,000, It has to a field of 5,000-25,000 preferably, and has the 2nd peak to a field of the molecular weights 150,000-600,000, and has to a field of 160,000-400,000 preferably, and resin whose Tg point is 45-75 \*\* is preferred. It is 50-60 \*\* still more preferably.

[0027]Tg point will be 45 \*\* or less or less by 1,000, the 1st peak causes blocking, undesirably, or more by 30,000, mobility worsens and fixability gets worse. In the 2nd peak, mobility worsens or more by 600,000, and fixability gets worse. Grindability gets very bad, great energy is required to use 5-especially 10micro, and productivity does not bear practicality bad. In the 2nd peak, it is generated so much by fines or less in 150,000 at the time of grinding, and productive efficiency falls. If Tg point will be not less than 75 \*\*, softening temperature will go up, fixability gets worse, and a toner of this purpose is not obtained. COOH content in COOH content polyvinyl resin (A) has good 1.0 - 30 KOHmg/g as acid value, and its 5 - 20 KOHmg/g is especially preferred. If acid value separates from this range, a problem will come out in grindability. With 30 or more KOHmg/g of acid values, most especially causes gelling, mobility worsens, and a problem comes out also in fixability.

[0028]As glycidyl group content polyvinyl resin (B) in this invention, weight average molecular weight is in 12,000-30,000 preferably 3,000-40,000, And it is glycidyl ester content polyvinyl resin which has 0.005-0.1 mol of 0.01-0.08-mol epoxy groups preferably in the total amount 100g of the glycidyl group content polyvinyl resin (B) concerned.

[0029]Or less by 3000, even if weight average molecular weight constructs a bridge, it can hardly thicken, and offset nature cannot be improved. Conversely, 40000 or more, since a bridging body carries out compatibility aggravation in the middle of bridge construction and the bridging body carries out a separation deposit into resin, it does not thicken, and offset nature does not become good. If an epoxy group content is in 0.005-0.1 mol or less, thickening hardly takes place, improvement of offset nature cannot be performed, and above, since the compatibility of a bridging body gets worse and the bridging body carries out a separation deposit into resin, it does not thicken, and offset nature does not become good.

[0030]A polymer in this invention is a polymer produced by carrying out crosslinking reaction by \*\* which carries out heat melting of COOH content polyvinyl resin (A) and the glycidyl group content polyvinyl resin

(B), and it is preferred to contain a part for 1 to 30% of gel among a total amount of this polymer. It is 5 to 20% still more preferably. Bridging body sufficient in 1% or less of a gel part does not generate, and an effect of offset-proof nature does not show up. At not less than 30%, most causes gelling, mobility gets worse and a problem appears in fixability. A using rate of COOH content polyvinyl resin (A) and glycidyl group content polyvinyl resin (B), A ratio which blends glycidyl group content polyvinyl resin (B) at a rate that a glycidyl group of glycidyl group content polyvinyl resin (B) has 0.01–1.0 mol to 1 mol of COOH groups in COOH content polyvinyl resin (A) is preferred. It is 0.03–0.2 mol still more preferably.

[0031]About a mode made into a toner for electro photography as a binder, a method etc. which are shown below can be taken using a polymer (A), i.e., COOH content polyvinyl resin, and glycidyl group content polyvinyl resin (B) of this invention.

1. COOH content polyvinyl resin. How to add a bulking agent required for toners, such as colorant and an electrification regulator, after using after mixing, a biaxial kneading machine, etc. for (A) by a strange sill mixer, carrying out melt kneading of the glycidyl group content polyvinyl resin (B) to it at temperature of 150–220 °C and making a part for 10 to 30% perform a reaction of a COOH group and a glycidyl group to it, and make it into a toner.

2. How to make it react at time of toner chemically-modified [ to which uses after mixing, a biaxial kneading machine, etc. for a bulking agent required for a toner and – clues, such as colorant and an electrification regulator, enough, and melt kneading of COOH content polyvinyl resin (A) and the glycidyl group content polyvinyl resin (B) is carried out at temperature of 150–220 °C with an unreacted state ] degree.

COOH content polyvinyl resin (A) and glycidyl group content polyvinyl resin (B) 3. With unreacted state, To a bulking agent required for a toner and – clues, such as colorant and an electrification regulator, enough After mixing, There are a method of carrying out melt kneading at temperature of 110–140 °C using a biaxial kneading machine etc., and not making almost react at the time of this melt kneading, but making temperature of a hot calender roll 150–220 °C at the time of fixing of a copying machine, and making it react, etc., and it may carry out by which method.

[0032]In a range which does not check an effect of this invention if needed when preparing a toner using a resin composition for toners of this invention, For example, a polyvinyl chloride, polyacetic acid vinyl, polyolefine, polyester, Polyvinyl butyral, polyurethane, polyamide, rosin, denaturation rosin, Addition use of a part of terpene resin, phenol resin, aliphatic hydrocarbon resin, aromatic petroleum resin, paraffin wax, a polyolefine wax, fatty acid amide wax, vinyl chloride resin, styrene butadiene resins, chroman indene resin, melamine resin, etc. may be carried out. Being able to use publicly known electrification regulators including Nigrosine, quarternary ammonium salt, or metal-containing azo dye choosing them suitably, the amount used is 0.1 to 10 weight section usually used.

[0033]A resin composition for this invention electro photography toners can be made into a toner by a publicly known method with a charge controlling agent, a release agent, and a pigment agent colorant and if needed. As colorant, for example Carbon black, acetylene black, lamp black, Black pigments, such as magnetite, the chrome yellow, Synthetic Ochre, Hansa yellow G. A quinoline yellow rake, the permanent yellow NCG, a molybdenum orange, Balkan orange, indanthrene, and brilliant orange G K, red ocher, Brilliant carmine 6B, a FURIZA phosphorus rake, Violet Lake, Publicly known organic colors, such as the fast violet B, cobalt blue, an alkali blue rake, copper phthalocyanine blue, Fast Sky Blue, the pigment green B, a malachite green rake, titanium oxide, and a flower of zinc, are mentioned. The quantity is usually resin. It is 5 – 250 weight section to 100 weight sections.

[0034]As a method of making a toner, any publicly known methods are conventionally employable in this invention. For example, after carrying out the premix of resin, colorant, an electrification regulator, the wax, etc. beforehand, it kneads in the state of heat melting with a biaxial kneading machine, and pulverizes using an after-cooling pulverizing mill, and also classifies by an air-operated sizer, particles of the range of 8–20µm are usually collected, and it is considered as a toner. Into a toner for electro photography obtained by the above, restriction in particular does not have a polymer of this invention in the maximum including 60 % of the weight preferably, it is adjusted 50% of the weight or more, according to the purpose, and it is usually possible to 90 to 100 % of the weight.

[0035]Molecular weight distribution in this invention is searched for using GPC. Molecular weight distribution was computed by the following measuring methods.

1) molecular-weight-distribution measurement: -- G.P.C. device: -- JASCO TWINCLE HPLC (made by Jasco Corp.)

DETECTOR :SHODEX RI-SE-31 (made by Showa Denko K.K.)

COLUMN :SHODEX GPCA-80M x2 +KF-802x1 (made by Showa Denko K.K.)

\*\* Intermediation : Tetrahydrofuran (THF) style \*\*: 1.2 ML/MIN trial Charge : The amount of gel of THF solution this invention computes ethyl acetate insoluble matter to the resin whole quantity when fully dissolving five copies of resin in 95 copies of ethyl acetate 0.25%.

Acid value xylene : 2) A sample weighed precisely to a mixed solvent of n-butanol =1:1 is dissolved, It titrated in alcohol (what did ion-exchange-water 5g addition of, set to 1 l. with the 1st class ethyl alcohol, and carried out standardization of the potency =F to the best potassium hydrate 7g with N/10 chloride and a 1% phenolphthalein solution) of N / 10 potassium hydrates by which standardization was carried out beforehand, and computed according to a following formula from the amount of neutralization.

[0036]

$$N/10KOH滴定量 (ml) \times F \times 5.61$$

$$\text{酸価 (KOHmg/g)} = \frac{\text{試料 (g)} \times 0.01}{\text{試料 (g)} \times 0.01}$$

[0037]

[Example] Hereafter, an example is shown and this invention is explained still more concretely. As long as there is no concrete explanation, a unit is weight section or weight %.

[The example of manufacture of a polymer (H)]

75 copies of styrene and 23.5 copies of acrylic acid n-butyl were taught as a monomer to the flask which carried out the example of manufacture H-1 nitrogen purge, it heated by the oil bath, the internal temperature was kept at 120 \*\*, and it was made to polymerize by mass polymerization for 6 hours. The conversion of mass polymerization was 40%. Rank next to mass polymerization and 50 copies of xylene and 1.5 copies of methacrylic acid are added, Continuation dropping is carried out over 9 hours, maintaining 0.34 copy of 1.1-bis(tert-butyl peroxide)3.3.5 trimethylcyclohexane, and a 60 copies of xylene solution at the internal temperature of 110 \*\*, Then, having continued the reaction for 2 hours and maintaining at the internal temperature of 130 \*\* after a polymerization, 0.2 copy of di-t-butyl peroxide was added, after a 2-hour reaction, added 0.5 copy of di-t-butyl peroxide further, and it was made to react for 2 hours, it diluted with 123.33 copies of xylene behind, and the polymerization was ended.

[0038] Polyvinyl resin was completely obtained like the example H-1 of manufacture except having changed into 68 copies of styrene, and 30.5 copies of acrylic acid n-butyl in the example H-1 of example of manufacture H-2 manufacture.

[0039] It changed into 84 copies of styrene, and 14.5 copies of acrylic acid n-butyl in the example H-1 of example of manufacture H-3 manufacture, and was made to polymerize by mass polymerization for 6 hours. The conversion of mass polymerization was 40%. It ranked next to mass polymerization and 50 copies of xylene and 1.5 copies of methacrylic acid were added, and polyvinyl resin was completely obtained like the example H-1 of manufacture except having carried out continuation dropping over 8 hours, maintaining 0.2 copy of di-t-butyl peroxide, and a 50 copies of xylene solution at the internal temperature of 130 \*\*.

[0040] In the example H-1 of example of manufacture H-4 manufacture, at the time of mass polymerization, the internal temperature was kept at 112 \*\* and polyvinyl resin was completely obtained like the example H-1 of manufacture except having made it polymerize for 6 hours.

[0041] Polyvinyl resin was completely obtained like the example H-1 of manufacture except having used 66 copies of styrene, and 32.5 copies of acrylic acid n-butyl in the example H-1 of example of manufacture H-5 manufacture.

[0042] Polyvinyl resin was completely obtained like the example H-1 of manufacture except having used 86.5 copies of styrene, and 12 copies of acrylic acid n-butyl in the example H-1 of example of manufacture H-6 manufacture.

[0043] [The example of manufacture of a low molecule polymer (L)]

100 copies of xylene is taught to the flask which carried out the example of manufacture L-1 nitrogen purge, Heat by an oil bath and continuation dropping of 82 copies of styrene, 17 copies of acrylic acid n-butyl, one copy of methacrylic acid, and the 3 copies of t-butylperoxy2-ethylhexanoate solution is carried out over 5 hours under flowing back (internal temperature of 138 \*\*), Then, continued the reaction for 1 hour, kept the internal temperature at 98 \*\* after the polymerization, and added 0.3 copy of t-

butylperoxy2-ethylhexanoate, and added 0.5 copy of t-butylperoxy2-ethylhexanoate further, it was made to react after a 1-hour reaction for 2 hours, and the polymerization was ended.

[0044]In the example L-1 of example of manufacture L-2 manufacture, as a vinyl monomer, Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having carried out continuation dropping of 76 copies of styrene, 23 copies of acrylic acid n-butyl, one copy of methacrylic acid, and the 3.0 copies of t-butylperoxy2-ethylhexanoate solution over 5 hours.

[0045]In the example L-1 of example of manufacture L-3 manufacture, as a vinyl monomer, Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having carried out continuation dropping of 95.5 copies of styrene, 3.5 copies of acrylic acid n-butyl, one copy of methacrylic acid, and the 3.0 copies of t-butylperoxy2-ethylhexanoate solution over 5 hours.

[0046]Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having changed t-butylperoxy2-ethylhexanoate to 26 copies in the example L-1 of example of manufacture L-4 manufacture.

[0047]Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having changed t-butylperoxy2-ethylhexanoate to two copies in the example L-1 of example of manufacture L-5 manufacture.

[0048]Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having used 73 copies of styrene, and 26 copies of acrylic acid n-butyl in the example L-1 of example of manufacture L-6 manufacture.

[0049]Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having used 98 copies of styrene, and one copy of acrylic acid n-butyl in the example L-1 of example of manufacture L-7 manufacture.

[0050]Polyvinyl resin was completely obtained like the example L-1 of manufacture except having taught 40 copies of xylene in the example L-1 of example of manufacture L-8 manufacture, and having made it 0.5 copy of t-butylperoxy2-ethylhexanoate. Above H-1 to H-6 and the example of manufacture of L-1 to L-8 were summarized in Table 1.

[0051][The example of manufacture of COOH content polyvinyl resin (A)]

30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of example of manufacture D-1 manufacture and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-1 of manufacture were mixed, the flash plate of this was carried out into the bessel of 190 \*\*10mmHg, and the solvent was removed. Tg of the obtained resin was 57 \*\*.

[0052]Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed to 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-2 of manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-2 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-2 manufacture.

[0053]Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed to 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-3 of manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-3 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-3 manufacture.

[0054]Polyvinyl resin was completely obtained like the example 3 of manufacture except having mixed to 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-4 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-4 manufacture.

[0055]Completely in the example D-1 of manufacture, and the example D-1 of example of manufacture D-6 manufacture from which polyvinyl resin was obtained similarly except having mixed to 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-5 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-5 manufacture, Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed to 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-4 of manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-1 of manufacture.

[0056]Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed to ten copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture, and 90 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-1 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-7 manufacture.

[0057] Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-5 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-8 manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-6 of manufacture.

[0058] Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-6 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-9 manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-7 of manufacture.

[0059] Polyvinyl resin was obtained like the example D-1 of \*\*\*\*\* manufacture except having mixed to 60 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture, and 40 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-1 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-10 manufacture.

[0060] Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed 50 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-11 manufacture, and 50 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-1 of manufacture.

[0061] Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed 30 copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-12 manufacture, and 70 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-7 of manufacture.

[0062] Polyvinyl resin was completely obtained like the example D-1 of manufacture except having mixed five copies of polyvinyl resin obtained in the example H-1 of manufacture in the example D-1 of example of manufacture D-13 manufacture, and 95 copies of polyvinyl resin obtained in the example L-1 of manufacture.

[0063] [The example of manufacture of glycidyl group content polyvinyl resin (B)]

40 copies of xylene is taught to the flask which carried out the example of manufacture G-1 nitrogen purge, Heat by an oil bath and continuation dropping of 68 copies of styrene, 27 copies of acrylic acid n-butyl and five copies of glycidyl methacrylate, and the 4 copies of di-t-butyl peroxide solution is carried out over 5 hours under flowing back (internal temperature of 138 \*\*), Then, continued the reaction for 1 hour, kept the internal temperature at 130 \*\* after the polymerization, added 0.5 copy of di-t-butyl peroxide, it was made to react for 2 hours, and the polymerization was ended.

[0064] The flash plate of the polyvinyl resin obtained in the example G-1 of example of manufacture G-2 manufacture was carried out into the bessel of 190 \*\*10mmHg, and the solvent was removed. The property value of what was obtained was shown in table-2.

[0065] It carried out after mixing with the Henschel mixer, and the kneading reaction of 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-1 of example 1 manufacture and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture was carried out at 200 \*\* with the biaxial kneading machine (PCM-30 type and the Ikegai make). The obtained resin with cooling and a grinder (power mill form P-3 made in a 3 English factory, 3-mm screen use) After grinding, Carbon black MA100(made by Mitsubishi Kasei)8 copy, five copies of polypropylene wax (screw call 550P), One copy of eye ZENSU pyrone black TRH is added as an electrification regulator, and it kneaded after mixing with the Henschel mixer, and was made to knead at 170 \*\* with a biaxial kneading machine (PCM-30 type and the Ikegai make) again. Subsequently, it cooled, ground and classified and about 7-micron toner was obtained. Mix these three copies of toners and 97 copies of carriers, consider it as a developer, convert commercial high speed copying, a picture is made to write, it evaluates as a toner binder, and a result is shown in table-2. \*\*\*\* -- having had -- the GPC chart of the THF extractives of resin is shown in figure-1.

[0066] It changed to 98.5 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-1 of example 2 manufacture, and 1.5 copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0067] It changed to 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-2 of example 3 manufacture, and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0068] It changed to 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-3 of example 4 manufacture, and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates

completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0069]It changed to 90 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-4 of example 5 manufacture, and ten copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0070]It changed to 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-5 of example 6 manufacture, and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0071]It changed to 97 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-6 of example 7 manufacture, and three copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0072]It changed to 88 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-7 of example 8 manufacture, and 12 copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0073]It changed to 96 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-11 of example 9 manufacture, and four copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0074]It changed to 91 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-1 of example 10 manufacture, and nine copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

A glycidyl group content polyvinyl resin (B) glycidyl compound is not used using the polyvinyl resin obtained in the example D-1 of comparative example 1 manufacture, and also it evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0075]It changed to 86 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-1 of comparative example 2 manufacture, and 14 copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0076]It changed to 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-8 of comparative example 3 manufacture, and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0077]It changed to 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-9 of comparative example 4 manufacture, and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0078]It changed to 94 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-10 of comparative example 5 manufacture, and six copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0079]It changed to 95.5 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-12 of comparative example 6 manufacture, and 4.5 copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0080]The screen of the grinder was changed to 6 mm in comparative example 7 Example 1, and also it evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0081]It changed to 86 copies of polyvinyl resin obtained in the example D-13 of comparative example 8 manufacture, and 14 copies of polyvinyl resin obtained in the example G-2 of manufacture, and also evaluates completely like Example 1, and a property value is shown in table-2.

[0082]<Valuation method of toner> 1 image reproducibility; the line with a line width [ before paper is established ] of 100 micrometers was copied, the line width before paper is established by a microscope, and five line width after fixing were measured, and average value was taken out and compared.

[0083]  
O as compared with the line width before the line width after; fixing being established in which a spread is smaller than 5 micrometers; O It compares with the line width before the line width after fixing being established. A spread compares with the line width before the line width after not less than 5 micrometers 10 micrometer or less \*\*; fixing being established. A spread compares with the line width before the line width after not less than 10 micrometers 15 micrometer or less x; fixing being established. 2 fixability with a larger spread than 15 micrometers; Copy with a commercial high speed copying machine (72-sheet copy speed for /), and between this copied solid black part and white grounds with a rubber (plastic rubber "MONO" by a dragonfly pencil company). It was made to go back and forth 100 times by fixed power, the



blackness of the solid black part was measured with the ink concentration plan, and the residual ratio of the toner was expressed with the ratio of concentration.

[0084]

O; -- \*\*: smaller than more than more than 90%O;85%90% -- not less than 80% smaller than x;80% smaller than 85% nature [ 3 offset ]; -- the temperature of marketing at the time of copying which carries out offset generating was displayed as it was.

[0085]

O; the grade of the granular material condensation after neglecting 4 blocking nature polymerization toner smaller than x;190 \*\* smaller than more than \*\*:190 \*\*210 \*\* smaller than more than more than 230 \*\*O;210 \*\*230 \*\* for one week under the environment of the temperature of 50 \*\* and 50% of relative humidity was measured as follows visually.

[0086]

O; -- O; which is not condensed at all, although condensed slightly, x with the aggregate which does not get loose even if it shakes \*\*: container which will get loose if a container is shaken lightly; a part of thing cooled after biaxial kneading was extracted and ground at the time of the 5 grindability; toner production nodule-ized thoroughly, step was kept with the particle size of 16-mesh 28 meshes under one, and the jet mill ground. The rate of measurement and a particle size (5-10micro) is searched for for particle size distribution with a coulter counter.

[0087]

; 6 electrostatic-property toner 1g smaller than x;50% smaller than more than \*\*:50%-70% smaller than more than more than 85%O;70%-85% and 49 g of Powdertech career iron powder (F95-100) with a turbular shaker mixer O 1 minute and after carrying out an agitation mix for 60 minutes, measuring the amount of frictional electrifications with the blowing off electrification quantity measuring device by Toshiba Chemical CORP. -- the electrification quantity (it is expressed as Q1 and Q60, respectively) for agitation mix 1 minute and, and 60 minutes -- the ratio was performed and evaluated.

$T=(Q60/Q1)$

O;  $T \leq 2**$ ;  $2 < T \leq 3.5x$ ;  $3.5 < T$  [0088]

[Table 1]

高分子重合体 (H) の製造表

高分子重合体NO.		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
塊状重合	樹脂の組成						
	(重量%)						
	スチレン	75	68	84	75	66	86.5
	アクリル酸n-ブチル	23.5	30.5	14.5	23.5	32.5	12
希釈	樹脂の組成						
	(重量%)						
	スチレン	50	50	50	50	50	50
	メタアクリル酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
溶液重合	樹脂の組成						
	(重量%)						
	スチレン	60	60	50	60	60	60
	重合開始剤	0.34	0.34	0.2	0.34	0.34	0.34
物性	内温(℃)	110	110	130	110	110	110
	減圧時間(h)	9	9	8	9	9	9
	Ta(℃)	57.3	47.2	73.6	57.2	43.8	77.3
	ピーク分子量	183000	162000	168000	550000	175000	217000

低分子重合体 (L) の製造表

低分子重合体NO.		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8
溶液重合	樹脂の組成								
	(重量%)								
	スチレン	100	100	100	100	100	100	100	40
	アクリル酸n-ブチル	82	76	95.5	82	82	73	98	82
	メタアクリル酸	17	23	3.5	17	17	26	1	17
	重合開始剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	内温(℃)	3	3	3	26	2	3	3	0.5
	減圧時間(h)	138	138	138	138	138	138	138	138
物性	Ta(℃)	5	5	5	5	5	5	5	5
	ピーク分子量	58.8	46.7	73.1	57	61.2	43.5	76.7	58.8
		10000	10000	10000	2000	28000	10000	10000	50000

[0089]

[Table 2]



表2

1000含有 ビニル樹脂 (A)	実施例0	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
	高分子重合体 (C)	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
	低分子重合体 (L)	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
	(C) / (L) 比	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
	COOH含有ビニル樹脂 (A)	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9
	T <sub>g</sub> (°C)	57	57	47	32.2	57.3	80	67.3	56.8	57	57
	硬度 (10mm/g)	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48	6.83	8.125	7.48
	製造例	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2
	T <sub>g</sub> (°C)	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
	ガラス転移温度 (°C)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
(A)+(B) の重合体	(A) / (B) 重量比	94/6	58.5/41.5	94/6	94/6	80/20	94/6	97/3	98/2	98/2	91/9
	T <sub>g</sub> (°C)	56.7	58.1	47.5	32.8	57.6	59.6	63.3	56.7	56.9	56.9
	第1PEM分子量 (T <sub>g</sub> 可溶分)	10000	10000	10000	10000	2000	20000	10000	10000	10000	10000
	第2PEM分子量 (T <sub>g</sub> 可溶分)	190000	190000	190000	170000	190000	190000	190000	190000	190000	190000
	分子量分布面積比 (第1ピーク領域/第2ピーク領域)	82/18	82/18	82.5/17.5	83.2/16.8	81.8/18.2	84/16	83.5/16.5	83/17	83/17	82/18
	γ分(%)	15.9	1.8	10.1	17.2	11.8	18.4	9.8	6.2	13.9	25.1
	平均粒径 (nm)	0.78	0.75	0.74	0.78	0.75	0.76	0.74	0.75	0.75	0.75
	再分散性	◎ 4	△ 14	○ 8	◎ 4	○ 9	◎ 3	◎ 3	△ 11	◎ 3	◎ 1
	定着性 (%)	◎ 97	◎ 96	◎ 93	△ 81	◎ 96	◎ 88	△ 80	◎ 96	△ 82	◎ 85
	付着性	◎ 230	△ 195	○ 220	◎ 230	△ 205	◎ 250	◎ 230	△ 200	◎ 235	◎ 240
特性	再分散性	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	付着性	◎ 91	◎ 90	◎ 90	◎ 91	△ 88	△ 84	◎ 82	△ 68	△ 67	◎ 83
	耐水性	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.5	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.5	◎ 1.8
	耐油性	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.5	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.5	◎ 1.8
	耐薬品性	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.5	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.5	◎ 1.8

[0090]

[Table 3]

表2 (つづき)

1000含有 ビニル樹脂 (A)	実施例0	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	高分子重合体 (C)	製造例1	製造例1	製造例5	製造例6	製造例1	製造例1	製造例1	製造例1
	低分子重合体 (L)	製造例1	製造例1	製造例6	製造例7	製造例1	製造例8	製造例1	製造例1
	(C) / (L) 比	30/70	30/70	30/70	30/70	80/20	30/70	30/70	5/95
	COOH含有ビニル樹脂 (A)	製造例1	製造例1	製造例8	製造例9	製造例10	製造例12	製造例11	製造例13
	T <sub>g</sub> (°C)	57	57	43.7	77	57	59.1	57	56.2
	硬度 (10mm/g)	7.48	7.48	7.48	7.48	8.45	7.48	7.48	6.66
	製造例	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2	製造例2
	T <sub>g</sub> (°C)	44	44	44	44	44	44	44	44
	ガラス転移温度 (°C)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
(A)+(B) の重合体	(A) / (B) 重量比	100/0	98/2	94/6	94/6	94/6	95.5/4.5	94/6	96/4
	T <sub>g</sub> (°C)	57.2	58	44.1	75.2	59.1	59.3	59.1	58.8
	第1PEM分子量 (T <sub>g</sub> 可溶分)	10000	10000	10000	10000	10000	50000	10000	10000
	第2PEM分子量 (T <sub>g</sub> 可溶分)	190000	190000	190000	220000	190000	190000	190000	190000
	分子量分布面積比 (第1ピーク領域/第2ピーク領域)	82/18	82/18	82.4/17.6	81.8/18.2	83/17	83.5/16.5	82/18	87/13
	γ分(%)	0	35	11.2	18.8	17.5	15.3	15.3	5.7
	平均粒径 (nm)	0.75	0.73	0.75	0.74	0.75	0.77	1.8	0.76
	再分散性	× 20	◎ 2	○ 9	◎ 4	◎ 3	◎ 3	◎ 4	× 18
	定着性 (%)	◎ 93	× 68	○ 85	× 68	× 70	× 73	◎ 89	△ 83
	付着性	× 180	◎ 250	○ 215	◎ 230	◎ 240	◎ 240	◎ 230	× 185
特性	再分散性	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	付着性	◎ 90	◎ 91	◎ 91	◎ 89	× 45	× 48	◎ 90	△ 64
	耐水性	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.6	× 3.8	◎ 1.7
	耐油性	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.6	× 3.8	◎ 1.7
	耐薬品性	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.6	× 3.8	◎ 1.7

[0091]

[Effect of the Invention] As shown in table-2, it can respond to a high speed machine well, by the method of this invention, moreover it is high resolution and excels in image quality, and grindability is also good and it has the practically outstanding performance.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The molecular weight distribution of the THF extractives by GPC is expressed.

[Description of Notations]

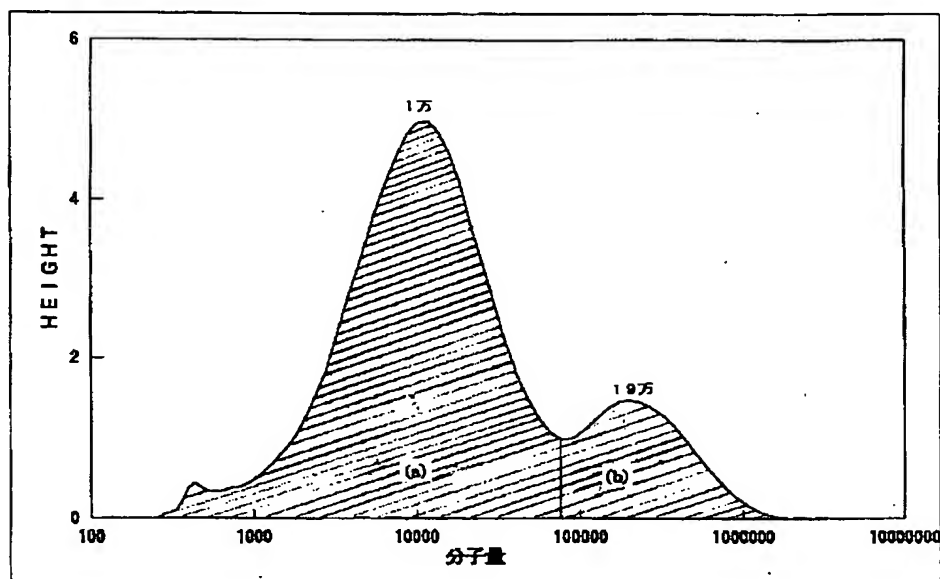
[a] Express the area of the first peak area that has a molecular weight in the field of 1,000-30,000.

[b] Express the area of the second peak area that has a molecular weight in the field of 150,000-600,000.

---

[Translation done.]

Drawing selection Drawing 1



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87837

(43)公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 81/00

C 0 8 G 81/00

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

9/087

3 2 1

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平8-240420

(22)出願日

平成8年(1996) 9月11日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 坂田 一也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 岡田 康雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 秦 正昭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー

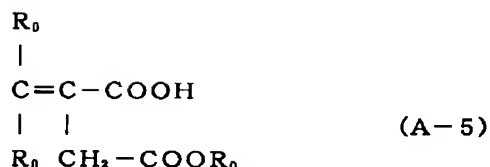
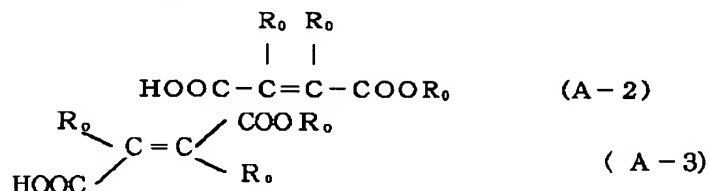
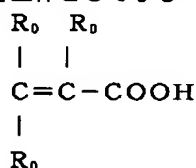
(57)【要約】

【目的】 架橋樹脂を結着剤として用いることにより、トナー特性に優れたトナーを提供する。

【解決手段】 グリシジル基含有ビニル樹脂を架橋剤とし、COOH基含有ビニル樹脂より構成される樹脂組成物を結着剤とするトナーである。結着剤のゲル分が1～30%含有され、T<sub>g</sub>が45～75℃であり、結着剤のTHF可溶分のGPCによる分子量分布において分子量1,000～30,000の領域に第一ピークを少なくとも1つ有し、かつ分子量150,000～600,000の領域に第二ピークを有し、さらに第1ピーク領域面積と第2ピーク領域面積比が60/40～95/5である。又結着剤は少なくとも着色剤と混合される前又は、混合される際に平均0.1～1.5mmに粉碎されたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (A-1) [化 1] で表される不飽和カルボン酸、下記一般式 (A-2) [化 1]、(A-3) [化 1]、(A-4) [化 1] または (A-5) [化 1] で表される不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物及びそれらのモノエステルよりなる群より選ばれた少なくとも 1 種の 1 以上の COOH 基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との共重合体を主体としてなる COOH 含有ビニル樹脂 (A) と、一般式 (B) [化 2] で表されるグリシジル基を有するビニル単量体と当該他のビニル単量体との共重合体を主体としてなる

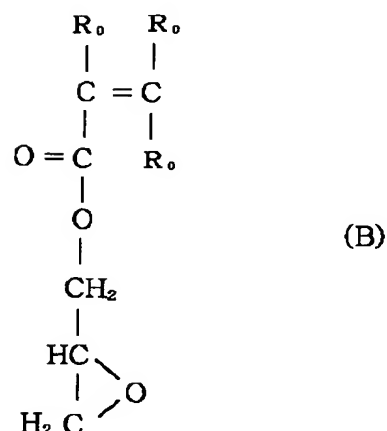


(式中、R<sub>0</sub>は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

## 【化 2】

グリシジル基含有ビニル樹脂 (B) とを反応して得られる重合体であって、当該重合体のテトラヒドロフラン (THF) 可溶分の GPC (ゲルパーミューエーションクロマトグラフ) による分子量分布において、分子量が 1,000～30,000 の領域に第 1 ピークを少なくとも 1 つを有し、かつ分子量が 150,000～600,000 の領域に第 2 ピークを有し、その総量中に 1～30% のゲル分を含み、かつ、そのガラス転移温度が 45～75℃であることを特徴とする重合体。

## 【化 1】



(式中、R<sub>0</sub>は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項 2】 THF 可溶分の GPC による分子量分布において、第 1 ピークと第 2 ピークの間にある極小値を境に、第 1 ピーク領域面積、第 2 ピーク領域面積とし、第 1 ピーク領域面積と第 2 ピーク領域面積比が 60/40～95/5 である請求項 1 記載の重合体。

【請求項 3】 上記のグリシジル基含有ビニル樹脂 (B) の重量平均分子量が 3,000~40,000 で、かつ、当該グリシジル基含有ビニル樹脂 (B) の総量 100g 中に、0.005~0.1 モルのエポキシ基を有する請求項 1 記載の重合体。

【請求項 4】 上記の COOH 含有ビニル樹脂 (A) 中の COOH 基の含有量が、酸価として 1.0~30 KOHmg/g であることを特徴とする請求項 1 記載の重合体。

【請求項 5】 上記の COOH 含有ビニル樹脂 (A) 中の COOH 基 1 モル当たり、グリシジル基として 0.01~1.0 モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂 (B) を配合してなる請求項 1 記載の重合体。

【請求項 6】 請求項 1~5 記載の重合体を結着剤として含み、かつ、総量中に 50 重量%以上の当該重合体を含む電子写真用トナー。

【請求項 7】 上記の結着剤の平均粒径が 0.1~1.5mm に粉碎して混合されてなる請求項 6 記載の電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに於ける、静電荷像を現像するための電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは高速複写機に対応でき、しかも高解像度、高画質でかつ粉碎性に優れた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、感光体上に形成したトナー画像を記録紙に転写する (Plain Paper Copy 法) PPC 複写機やプリンターに於ける電子写真用法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱定着する方法が行われている。この方法は、加熱加圧下で定着が行うので迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、この熱ロール法式に於いては熱効率が良い反面、熱ロール表面とトナーが溶融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被定着シートにこれが再転移して汚す (オフセット現象) という問題がある。

【0003】 一方、複写機は、高速化の方向を指向しており、必然的に定着ロールのスピードも速くなり、短時間の加熱で定着できるトナーが要求されている。出来るだけ短時間で定着させるためには溶融時高流動であることが必要である。一般的に定着性を向上させるためには、トナーに用いられる樹脂のガラス転移温度 (以下、T<sub>g</sub> 点という。) を低下させることにより有効だが、そのことにより保存中のトナーがブロッキングするという好ましくない現象がおきる。そのためには、トナーに用いられる樹脂の分子量を小さくすれば良いと考えられて

いるが、分子量低下による樹脂の凝集力が不足し、逆にオフセット現象が発生し易くなり、好ましくない。この為通常、流動性はある程度犠牲になるが、低分子量のものと高分子量のものとの混合使用して、高分子量のものが有する凝集力と低分子量のものが有する流動性とでバランスを持たしている。このような例として、例えば、特公昭 55-6895 号公報、特公昭 63-32180 号公報、USP 4,921,771 号等に係る技術が提案されている。しかし、従来 10 から 30 枚/分のコピースピードの複写機が主流であったが、近年 50 から 100 枚/分の様な高速複写機も多数開発上市されている。このような高速化に対しては、いまだ充分ではなく、機械的な改良等に対応している場合が多々ある。たとえば、熱ロールの表面に布や紙でシリコンオイルを塗布してオフセットを防止している。この場合、トナーのオフセットを防止する点では非常に有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要となり、機械の設備が複雑になるため、機械の補修、管理が複雑になり、コストアップに繋がり、好ましくない。又シリコンオイルなどが熱により蒸発し機内を汚染する場合がある。したがって、上記のシリコンオイルなどの塗布を必要としない方式 (オイルレス定着方式) での高速機用トナー (オイルレス定着方式) の開発が望まれている。

【0004】 さらには、プリンター性能のアップとともに原稿が非常に美しくかつ、鮮明になり、原稿をできるだけ忠実に再現出来るような複写機の出現も強く要求されるようになってきた。太い薄い線は太く薄く、細い濃い線は細く濃く、非常に細い線も全く同じ太さ同じ形に、原稿を出来るだけ忠実に再現することが必要で、この為には、非常に細い線でも再現できるようトナーの粒径も小さくする必要があり小粒径化トナーが要求されるようになってきた。しかし、折角小粒径化トナーを用いても、定着時熱ロールでトナーが潰されて大きく拡がってしまつては、細線が太くなり好ましくない。定着時熱ロールでトナーが潰されて大きく拡がらなくするためには、高分子量を出来るだけ多くしトナーに弾性を持たせればよいが、その場合粉碎し難く生産効率が低下し、又粗いトナーが混入しやすいため飛び散った画像となる場合があり問題となる。また、高解像度、高画質、高再現性のトナーにするには一般に 5~10μm 位に小粒径化するのであろうが、粉碎し易くするため、低分子量を増やすと粉碎時微粉が多量発生し、生産効率が低下し生産コストが大幅に上昇し問題となる。また、粉碎工程は非常に大きなエネルギーが必要なため粉碎性の向上は省エネルギーの面からも重要である。

【0005】 一方、オイルレス定着方式用トナーの開発に於けるオフセット防止方法としては架橋ポリマーを用いたトナーも数多く提案されている。例えば特公昭 60-36582 号公報等には、乳化重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法が開示されている。この場合、

用いられる架橋ポリマーはゲル分を50～99%含有されており、このゲル分を多くすると、耐オフセット性は良くなるが粉碎性は悪化し、他方架橋ポリマー分が少なくなると粉碎性は良くなるが耐オフセット性は悪化し、耐オフセット性と粉碎性の両者を満足することは極めて困難であった。また、この方法では架橋ポリマー製造時に乳化粒子を安定化させるために分散剤や分散助剤を併用させる必要がある。これらの分散剤は吸湿し易いために電気特性、特にチャージ安定性に悪影響を及ぼすので、架橋ポリマー製造後、できるだけこれらを取り除く必要がある。しかし、これらを取り除くには多大な労力が必要であり、また、洗浄水の排水量も多くなりその処理も大変である。又、USP 4, 966, 829号公報には、ゲル成分が0.1～60重量%含みかつテトラヒドロフラン可溶分に於いてメインピークの分子量1,000～25,000、かつサブピークまたはショルダーの分子量3,000～150,000が少なくとも1つ有するビニル系重合体を含有するトナーが良いと開示されている。しかし、これを製造する方法はサスペンション法であり、この場合も乳化重合法と同様、製造時に分散剤や分散助剤を併用させるので、上記乳化重合と全く同じ問題があった。このため、本発明者等は定着性の良いトナー用樹脂として、溶液重合法による樹脂（USP 4, 963, 456号）を開発してきた。

【0006】溶液重合法による樹脂は重合終了後溶剤を除去するが、この時、未反応の残存モノマーや開始剤の分解物等低揮発成分は全て留去できるので、非常に不純物の少ない電気的には安定な均質な物質が得られ、トナー用には最適なものが得られるものと考えられる。しかしながら、溶液重合法による架橋ポリマー製造は、ワイゼンベルク効果（攪拌棒に樹脂が巻きつく）が発生し製造できなくなるという問題があった。従って、本発明者等は、さらにバルク等でできるだけ高分子化する方法

（USP 5, 084, 368号）を開発した。しかし製造できる高分子量のものには限界があり、オフセット性を完全に克服するところまでいたっていなかった。また、特公昭60-38700号公報には、グリシジル基含有単量体を3～40%有する共重合体（A）と架橋性化合物（B）とを加熱混合して製造したトナーバインダーが良いと開示されているが、このトナーにおいてはエポキシ基が多量残っているため長期のテストで逆チャージのトナーが発生し耐久性に問題を生じており、必ずしも満足するようなトナーは開発されていなかった。また、ゲル分が多くなると、トナー作成時の熱混練で溶融粘度が非常に高くなるので、通常よりはるかに高温で熱

混練するがその結果、カーボンブラック、ワックス、荷電調整剤等の添加剤が熱分解しトナー特性が低下するという問題があり、あるいは高いシェアで熱混練する方法もあるが、その場合はバインダー樹脂の分子が切断され耐オフセット性が悪化するという問題があり、それぞれに一長一短があり、複写機の高速化に完全に対応できないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の各種問題に鑑み、本発明は複写機の高速化に対応して画像再現性、定着性、オフセット性、ブロッキング性、粉碎性、帯電性など電子写真用トナーとしてのすべての諸性能に於いてその改良をはかるものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、塊状重合後に溶液重合を行う2段反応にて製造した樹脂とグリシジル基含有ビニル樹脂を用いて特定の比率で架橋させることにより、高速機に対応でき、しかも高解像度、高画質でかつ粉碎性に優れたトナーを得る技術を開発したものである。

【0009】即ち、本発明は

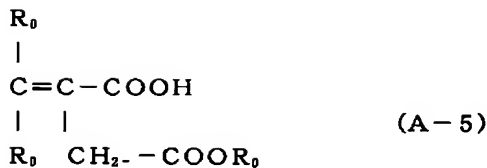
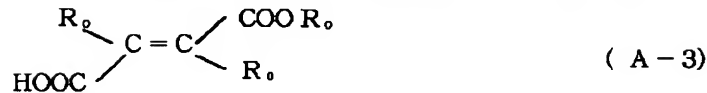
（1） 下記一般式（A-1）〔化3〕で表される不飽和カルボン酸、下記一般式（A-2）〔化3〕、（A-3）〔化3〕、（A-4）〔化3〕または（A-5）

〔化3〕で表される不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物及びそれらのモノエステルよりなる群より選ばれた少なくとも1種の1以上のCOOH基を有するビニル単量体と他のビニル単量体との共重合体を主体としてなるCOOH含有ビニル樹脂（A）と、一般式（B）〔化4〕で表されるグリシジル基を有するビニル単量体と当該他のビニル単量体との共重合体を主体としてなるグリシジル基含有ビニル樹脂（B）とを反応して得られる重合体であって、当該重合体のテトラヒドロフラン（以下GPCという。）可溶分のゲルパーミュエーションクロマトグラフ（以下THFという。）による分子量分布において、分子量が1,000～30,000の領域に第1ピークを少なくとも1つを有し、かつ分子量が150,000～600,000の領域に第2ピークを有し、その総量中に1～30%のゲル分を含み、かつ、そのガラス転移温度が45～75℃であることを特徴とする重合体。

【0010】

〔化3〕

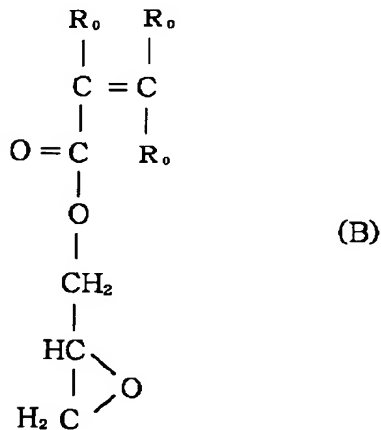




(式中、R<sub>0</sub>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0011】

【化4】



(式中、R<sub>0</sub>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

(2) THF可溶分のGPCによる分子量分布において、第1ピークと第2ピークの間にある極小値を境に、第1ピーク領域面積、第2ピーク領域面積とし、第1ピーク領域面積と第2ピーク領域面積比が60/40～95/5である上記(1)記載の重合体。

(3) 上記のグリシジル基含有ビニル樹脂(B)の重量平均分子量が3,000～40,000で、かつ、当該

グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の総量100g中に、0.005～0.1モルのエポキシ基を有する上記(1)記載の重合体。

(4) 上記のCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基の含有量が、酸価として1.0～30KOHmg/gであることを特徴とする上記(1)記載の重合体。

(5) 上記のCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1モル当たり、グリシジル基として0.01～1.0モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を配合してなる上記(1)記載の重合体。

(6) 上記(1)～(5)記載の重合体を結着剤として含み、かつ、総量中に50重量%以上の当該重合体を含む電子写真用トナー。

(7) 上記の結着剤の平均粒径が0.1～1.5mmに粉碎して混合されてなる上記(6)記載の電子写真用トナー。

【0012】本発明に於て使用されるCOOH含有ビニル樹脂(A)の製造に用いられるCOOH含有ビニル単量体としては上記の一般式(A-1)～(A-5)で表される不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸類またはその酸無水物及びそれらのモノエステルよりなる群より選ばれた少なくとも1種の1以上のCOOH基を有するビニル単量体であり、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、ケイヒ酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸プロピル、フマル酸モノオクチル等であり、これらのCOOH含有ビニル単量体から選ばれた一種または2種以上混合して他のビニル単量体と共重合してCOOH含有ビニル樹脂(A)が製造される。

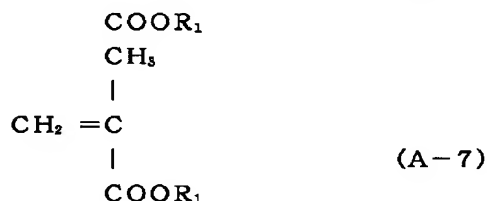
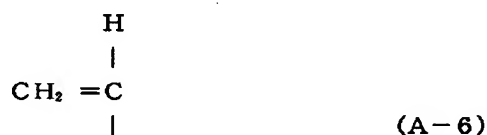
【0013】グリシジル基含有ビニル樹脂(B)は、上記の一般式(B)で表されるグリシジル基を含有するビニル単量体、例えばアクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジル等のビニル単量体の少なくとも一種と他の単量体との共重合して得られた樹脂である。

【0014】COOH含有ビニル単量体またはグリシジル基を有するビニル単量体と共重合する他のビニル単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸エトキシル、アクリル酸ブトキシル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等の下記一般式(A-6)〔化5〕で表わされるアクリル酸エステル類；メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等の下記一般式(A-7)〔化5〕で表わされるメタアクリル酸エステル類；ビニルトルエン、α・メチルスチレン、クロルスチレン、スチレン等の下記一般式(A-8)〔化6〕で表わされる芳香族ビニル単量体；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル等の下記一般式(A-9)〔化7〕で表わされる不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の下記一般式(A-10)〔化8〕で表わされるビニルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換アクリ

ルアミド、N置換メタクリルアミド等の下記一般式(A-11)〔化9〕または(A-12)〔化10〕に表される含窒素ビニル単量体；ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタアクリレート等の下記一般式(A-13)〔化11〕または(A-14)〔化11〕で表わされるジビニル化合物；ブタジエン、クロロプレン、ネオプレン、イソプレン等の下記一般式(A-15)〔化12〕で表わされる共役ジオレフィン系不飽和単量体等であり、これらのビニル単量体の少なくとも1種または2種以上混合して用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

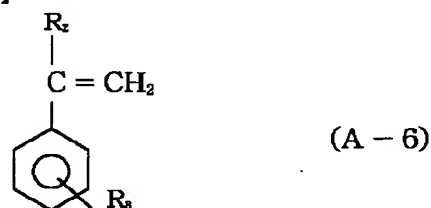
【0015】

〔化5〕



【0016】

〔化6〕



【0017】

〔化7〕



〔化9〕

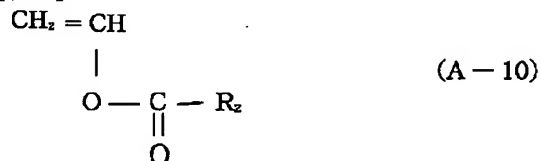


【0020】

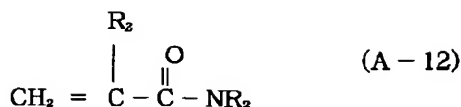
〔化10〕

【0018】

〔化8〕

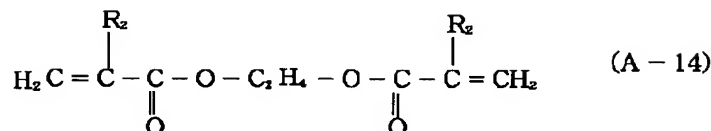
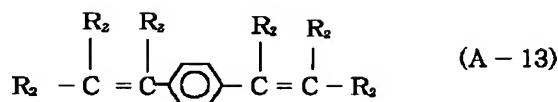


【0019】



【0021】

【化11】



【0022】

【化12】



(上式中、R<sub>1</sub> は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アルコキシル基、ベンジル基、フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基、ジメチルアミノアルキル基、R<sub>2</sub> は水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはアルコキシル基、R<sub>3</sub> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基又はアルコキシル基を表わし、それらは互いに同一でも異なってもよい。)

【0023】重合方法としては溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合など公知の方法が採用できるが、本発明のCOOH含有ビニル樹脂(A)の分子量分布を調節するために、上記を原料として直接的に製造することも可能であるが、あらかじめ徳開昭64-15751号公報などの公知の方法により高分子重合体(H)と低分子重合体(L)をそれぞれ単独に重合したものを混合して製造することも可能である。

【0024】本発明の溶液重合では溶剤としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、キュメン等の芳香族炭化水素の中から単独若しくは組み合わせて使用するが、他の溶剤を選んで分子量の調節を行うことも可能である。

【0025】重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものはすべて使用することができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などのアゾ系開始剤、メチルエチルケト

ンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-クミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、α, α'-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどのスルフォニルパーオキシド類、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、tert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエイト、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステル類等が例示できるが、それらは単独または2種以上混合して使用する。その種類、量は反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用でき、通常仕込単量体100重量部当たり0.01～10重量部使用される。

【0026】本発明により得られた重合体は、THF可溶分のGPCによる分子量分布において分子量1,000~30,000の領域に第1ピークを少なくとも1つ有し、好ましくは5,000~25,000の領域に有し、かつ分子量150,000~600,000の領域に第2ピークを有し、好ましくは160,000~400,000の領域に有し、かつT<sub>g</sub>点が45~75℃である樹脂が好ましい。さらに好ましくは50~60℃である。

【0027】第1ピークが1,000以下ではT<sub>g</sub>点が45℃以下になりブロッキングを起こし好ましくなく、30,000以上では、流動性が悪くなり定着性が悪化する。また、第2ピークが600,000以上では流動性が悪くなり定着性が悪化する。また、粉碎性が非常に悪くなり特に5~10μにするには多大のエネルギーが必要で生産性が悪く実用性に耐えない。第2ピークが150,000以下では粉碎時、微粉が多量に発生し生産効率が低下する。T<sub>g</sub>点が75℃以上になると軟化点が上昇し、定着性が悪化して本目的のトナーが得られない。COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH含有量は、酸価として1.0~30 KOHmg/gが良く、特に、5~20 KOHmg/gが好ましい。酸価がこの範囲を外れると粉碎性に問題が出てくる。特に酸価30 KOHmg/g以上では大部分がゲル化を起こし流動性が悪くなり定着性にも問題が出てくる。

【0028】本発明に於けるグリシジル基含有ビニル樹脂(B)としては重量平均分子量が3,000~40,000で好ましくは12,000~30,000であり、かつ当該グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の総量100g中に0.005~0.1モル、好ましくは0.01~0.08モルのエポキシ基を有するグリシジルエステル含有ビニル樹脂である。

【0029】重量平均分子量が3000以下では、架橋しても殆ど増粘せず、オフセット性を改良することはできない。逆に4000以上でも、架橋途中で架橋体の相溶性悪化し樹脂中にその架橋体が分離析出するので増粘せずオフセット性が良ならない。また、エポキシ基含量は0.005~0.1モル以下にあっては殆ど増粘が起こらずオフセット性の改良は出来なく、以上では、架橋体の相溶性が悪化し樹脂中にその架橋体が分離析出するので増粘せずオフセット性が良ならない。

【0030】本発明に於ける重合体はCOOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を加熱熔融することにより架橋反応して得られた重合体であって、該重合体の総量中1~30%のゲル分を含有していることが好ましい。さらに好ましくは5~20%である。ゲル分1%以下では十分な架橋体が生成しておらず耐オフセット性の効果が現れない。また30%以上では大部分がゲル化を起こし流動性が悪化し定着性に問題がでてくる。またCOOH含有ビニル樹脂(A)とグリシ

ジル基含有ビニル樹脂(B)との使用割合は、COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1モルに対してグリシジル基含有ビニル樹脂(B)のグリシジル基が0.01~1.0モルを有する割合でグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を配合してなる比率が好ましい。さらに好ましくは0.03~0.2モルである。

【0031】本発明の重合体、すなわち、COOH含有ビニル樹脂(A)及びグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を用いて、結着剤として電子写真用トナーにする態様については次に示す方法等をとる。

1. COOH含有ビニル樹脂(A)にグリシジル基含有ビニル樹脂(B)をヘンシルミキサーで混合後、2軸混練機等を用いて150~220℃の温度で熔融混練させ、COOH基とグリシジル基との反応を充分を行わせた後に着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤を添加してトナーにする方法。

2. COOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて150~220℃の温度で熔融混練させるトナー化工程時に反応させる方法。

3. COOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル基含有ビニル樹脂(B)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて110~140℃の温度で熔融混練させ、この熔融混練時には殆ど反応させず、複写機の定着時に熱ロールの温度を150~220℃にして反応させる方法等があり、いずれの方法で行っても良い。

【0032】本発明のトナー用樹脂組成物を用いてトナーを調製する際、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲に於いて、例えばポリ塩化ビニール、ポリ酢酸ビニール、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニールブチラール、ポリウレタン、ポリアミド、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族石油樹脂、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、脂肪酸アミドワックス、塩ビ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、クロマン-インデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加使用してもよい。また、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の荷電調整剤を適宜選択して使用でき、使用量は通常用いられる0.1~10重量部である。

【0033】本発明電子写真トナー用樹脂組成物は、着色剤、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、顔料分散剤と共に、公知の方法でトナーとすることが出来る。着色剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、マグネタイト等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエローG、キノリンイエローレーキ、パーマントイエローNCG、モリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、ブリリアントオレンジGK、ベンガラ、ブリリアントカーミン6

B、フリザリンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、酸化チタン、亜鉛華等の公知の有機顔料が挙げられる。その量は通常樹脂 100重量部に対して5～250重量部である。

【0034】本発明に於て、トナーを作る方法としては、従来公知のいかなる方法も採用できる。例えば、樹脂、着色剤、荷電調整剤、ワックス等を予めブレミックスした後、2軸混練機で加熱熔融状態で混練し、冷却後微粉碎機を用いて微粉碎し、更に空気式分級器により分級し、通常8～20 $\mu$ の範囲の粒子を集めてトナーとする。上記により得られた電子写真用トナー中には本発明の重合体が50重量%以上、好ましくは60重量%を含み、その上限には特に制限はなく、目的に応じて調整され、通常、90～100重量%まで可能である。

【0035】本発明における分子量分布はGPCを用いて求めたものである。なお分子量分布は以下の測定法で算出した。

1) 分子量分布測定：

$$\text{酸価 (KOHmg/g)} = \frac{N/10\text{KOH滴定量 (ml)} \times F \times 5.61}{\text{試料 (g)} \times 0.01}$$

【0037】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。尚具体的な説明がない限り、単位は重量部又は重量%である。

〔高分子重合体(H)の製造例〕

製造例H-1

窒素置換したフラスコに単量体としてスチレン75部とアクリル酸n-ブチル23.5部を仕込み、オイルバスにより加熱し、内温を120℃に保ち、塊状重合により6時間重合させた。塊状重合の重合率は40%であった。塊状重合について、キシレン50部とメタアクリル酸1.5部を加え、1.1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3.3.5トリメチルシクロヘキサノ.34部とキシレン60部溶液を内温110℃に保ちながら9時間かけて連続滴下し、その後、2時間反応を継続して重合後、内温130℃に保ちながらジ-tert-ブチルパーオキシド.2部を添加し2時間反応後、さらにジ-tert-ブチルパーオキシド.5部を添加し2時間反応させた後にキシレン123.33部で希釈して重合を終了した。

【0038】製造例H-2

製造例H-1に於てスチレン68部、アクリル酸n-ブチル30.5部に変えた以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0039】製造例H-3

製造例H-1に於てスチレン84部、アクリル酸n-ブ

G.P.C.装置：JASCO TWINCLE HPLC (日本分光(株)製)

DETECTOR：SHODEX RI-SE-31 (昭和電工(株)製)

COLUMN：SHODEX GPCA-80M  $\times 2$  +KF-802 $\times 1$  (昭和電工(株)製)

溶媒：テトラヒドロフラン(THF)

流速：1.2ML/MIN

試料：0.25% THF溶液

本発明のゲル分は、樹脂5部を酢酸エチル95部に十分に溶解させた時の樹脂全量にたいする酢酸エチル不溶分を算出したものである。

2) 酸価

キシレン：n-ブタノール=1：1の混合溶媒に精秤した試料を溶解し、予め標定されたN/10水酸化カリウムのアルコール(特級水酸化カリウム7gにイオン交換水5g添加し、1級エチルアルコールで1lとし、N/10塩酸と1%フェノールフタレイン溶液にて力価=Fを標定したもので滴定し、その中和量から次式に従って算出した。

【0036】

チル14.5部に変え塊状重合により6時間重合させた。塊状重合の重合率は40%であった。塊状重合について、キシレン50部とメタアクリル酸1.5部を加え、ジ-tert-ブチルパーオキシド.2部とキシレン50部溶液を内温130℃に保ちながら8時間かけて連続滴下した以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0040】製造例H-4

製造例H-1に於て塊状重合時、内温を112℃に保ち、6時間重合させた以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0041】製造例H-5

製造例H-1に於てスチレン66部とアクリル酸n-ブチル32.5部にした以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0042】製造例H-6

製造例H-1に於てスチレン86.5部とアクリル酸n-ブチル12部にした以外は全く製造例H-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0043】〔低分子重合体(L)の製造例〕

製造例L-1

窒素置換したフラスコにキシレン100部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレン82部とアクリル酸n-ブチル17部とメタアクリル酸1部とt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート3部溶液を5時間かけて連続滴下し、その後、

1 時間反応を継続して重合後、内温を 98℃に保ち、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.3 部を添加し 1 時間反応後、さらに *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.5 部を添加し 2 時間反応させて重合を終了した。

#### 【0044】製造例 L-2

製造例 L-1 においてビニル単量体として、スチレン 7.6 部とアクリル酸 *n*-ブチル 2.3 部とメタアクリル酸 1 部と *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 3.0 部溶液を 5 時間かけて連続滴下した以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

#### 【0045】製造例 L-3

製造例 L-1 においてビニル単量体として、スチレン 9.5.5 部とアクリル酸 *n*-ブチル 3.5 部とメタアクリル酸 1 部と *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 3.0 部溶液を 5 時間かけて連続滴下した以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

#### 【0046】製造例 L-4

製造例 L-1 において *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートを 2.6 部にかえた以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

#### 【0047】製造例 L-5

製造例 L-1 において *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートを 2 部にかえた以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

#### 【0048】製造例 L-6

製造例 L-1 に於てスチレン 7.3 部とアクリル酸 *n*-ブチル 2.6 部にした以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

#### 【0049】製造例 L-7

製造例 L-1 に於てスチレン 9.8 部とアクリル酸 *n*-ブチル 1 部にした以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

#### 【0050】製造例 L-8

製造例 L-1 に於てキシレン 4.0 部を仕込み *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 0.5 部にした以外は全く製造例 L-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。上記の H-1~H-6、及び L-1~L-8 の製造例を表 1 にまとめた。

#### 【0051】[COOH 含有ビニル樹脂 (A) の製造例]

##### 製造例 D-1

製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-1 で得られたビニル樹脂 7.0 部を混合し、これを 190℃10mmHg のベッセル中にフラッシュして溶剤を除去した。得られた樹脂の T<sub>g</sub> は 57℃であった。

##### 【0052】製造例 D-2

製造例 D-1 に於て、製造例 H-2 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-2 で得られたビニル樹脂 7.0 部を混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂

脂が得られた。

##### 【0053】製造例 D-3

製造例 D-1 に於て、製造例 H-3 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-3 で得られたビニル樹脂 7.0 部に混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0054】製造例 D-4

製造例 D-1 に於て、製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-4 で得られたビニル樹脂 7.0 部に混合した以外は全く製造例 3 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0055】製造例 D-5

製造例 D-1 に於て、製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-5 で得られたビニル樹脂 7.0 部に混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた

##### 製造例 D-6

製造例 D-1 に於て、製造例 H-4 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-1 で得られたビニル樹脂 7.0 部に混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0056】製造例 D-7

製造例 D-1 に於て、製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 1.0 部と製造例 L-1 で得られたビニル樹脂 9.0 部に混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0057】製造例 D-8

製造例 D-1 に於て製造例 H-5 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 H-6 で得られたビニル樹脂 7.0 部を混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0058】製造例 D-9

製造例 D-1 に於て製造例 H-6 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-7 で得られたビニル樹脂 7.0 部を混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0059】製造例 D-10

製造例 D-1 に於て、製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 6.0 部と製造例 L-1 で得られたビニル樹脂 4.0 部に混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0060】製造例 D-11

製造例 D-1 に於て製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 5.0 部と製造例 L-1 で得られたビニル樹脂 5.0 部を混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂が得られた。

##### 【0061】製造例 D-12

製造例 D-1 に於て製造例 H-1 で得られたビニル樹脂 3.0 部と製造例 L-7 で得られたビニル樹脂 7.0 部を混合した以外は全く製造例 D-1 と同様にしてビニル樹脂

が得られた。

【0062】製造例D-13

製造例D-1に於て製造例H-1で得られたビニル樹脂5部と製造例L-1で得られたビニル樹脂95部を混合した以外は全く製造例D-1と同様にしてビニル樹脂が得られた。

【0063】〔グリシジル基含有ビニル樹脂(B)の製造例〕

製造例G-1

窒素置換したフラスコにキシレン40部を仕込み、オイルバスにより加熱し還流下(内温138℃)においてスチレン68部とアクリル酸n-ブチル27部とグリシジルメタクリレート5部とジ-tert-ブチルパーオキシド4部溶液を5時間かけて連続滴下し、その後、1時間反応を継続して重合後、内温を130℃に保ち、ジ-tert-ブチルパーオキシド0.5部を添加し2時間反応させて重合を終了した。

【0064】製造例G-2

製造例G-1で得られたビニル樹脂を190℃10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤を除去した。得られたものの物性値を表-2に示した。

【0065】実施例1

製造例D-1で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部をヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工製)にて200℃で混練反応させた。得られた樹脂を冷却、粉碎機(パワーミル型式P-3 三菱製作所製、3mmスクリーン使用)で粉碎後、カーボンブラックMA100(三菱化成製)8部、ポリプロピレンワックス(ビスコール550P)5部、荷電調整剤としてアイゼンスピロブラックTRH1部を添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝鉄工製)にて170℃で混練させた。ついで冷却、粉碎、分級して約7ミクロンのトナーを得た。このトナー3部とキャリア97部とを混合して現像剤とし、市販の高速複写を改造して、画像を書かせてトナーバインダーとして評価し結果を表-2に示す。又得られた樹脂のTHF可溶分のGPCチャートを図-1に示す。

【0066】実施例2

製造例D-1で得られたビニル樹脂98.5部、製造例G-2で得られたビニル樹脂1.5部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0067】実施例3

製造例D-2で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0068】実施例4

製造例D-3で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0069】実施例5

製造例D-4で得られたビニル樹脂90部、製造例G-2で得られたビニル樹脂10部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0070】実施例6

製造例D-5で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0071】実施例7

製造例D-6で得られたビニル樹脂97部、製造例G-2で得られたビニル樹脂3部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0072】実施例8

製造例D-7で得られたビニル樹脂88部、製造例G-2で得られたビニル樹脂12部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0073】実施例9

製造例D-11で得られたビニル樹脂96部、製造例G-2で得られたビニル樹脂4部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0074】実施例10

製造例D-1で得られたビニル樹脂91部、製造例G-2で得られたビニル樹脂9部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

比較例1

製造例D-1で得られたビニル樹脂を用いてグリシジル基含有ビニル樹脂(B)グリシジル化合物を用いない他は実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0075】比較例2

製造例D-1で得られたビニル樹脂86部、製造例G-2で得られたビニル樹脂14部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0076】比較例3

製造例D-8で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0077】比較例4

製造例D-9で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0078】比較例5

製造例D-10で得られたビニル樹脂94部、製造例G-2で得られたビニル樹脂6部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

【0079】比較例6

製造例D-12で得られたビニル樹脂95.5部、製造例G-2で得られたビニル樹脂4.5部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

## 【0080】比較例7

実施例1に於て粉碎機のスクリーンを6mmに替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

## 【0081】比較例8

製造例D-13で得られたビニル樹脂86部、製造例G-2で得られたビニル樹脂14部に替えた他は、実施例1と全く同様にして評価し物性値を表-2に示す。

## 【0082】&lt;トナーの評価方法&gt;

1)画像再現性：紙に定着される前の線幅 $100\mu\text{m}$ の線をコピーし、マイクロスコープにより紙に定着される前の線幅と定着後の線幅を5点測定し平均値を出し比較した。

## 【0083】

◎：定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりりが $5\mu\text{m}$ よりも小さい

○：定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりりが $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下

△：定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりりが $10\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下

×：定着後の線幅が定着前の線幅と比較して拡がりりが $15\mu\text{m}$ よりも大きい

2)定着性：市販の高速複写機（72枚／分のコピースピード）でコピーし、このコピーしたベタ黒部分と白地の間を消しゴム（トンボ鉛筆社製プラスチック消しゴム“MONO”）により、一定の力で100回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定し、トナーの残存比率を濃度比で表した。

## 【0084】

◎：90%以上

○：85%以上90%より小さい

△：80%以上85%より小さい

×：80%より小さい

3)オフセット性：コピーした場合の市販のオフセット発生する温度をそのまま表示した。

## 【0085】

◎：230℃以上

○：210℃以上230℃より小さい

△：190℃以上210℃より小さい

×：190℃より小さい

## 4)ブロッキング性

重合トナーを温度50℃、相対湿度50%の環境下に1週間放置した後の粉体凝集の程度を目視にて以下の様に測定した。

## 【0086】

◎：全く凝集していない

○：わずかに凝集しているが、容器を軽く振るとほぐれる

△：容器を振ってもほぐれない凝集物がある

×：完全に団塊化している

5)粉碎性：トナー製造時、2軸混練後冷却したものを一部採取して粉碎し、16メッシュアンダー28メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉碎した。コールタカウンタにて粒度分布を測定、5～10 $\mu$ の粒度の割合を求める。

## 【0087】

◎：85%以上

○：70%以上～85%より小さい

△：50%以上～70%より小さい

×：50%より小さい

## 6)帯電性

トナー1gとパウダーテック社製キャリア鉄粉（F95-100）49gをターブラーシェイカーミキサーで1分および60分混合攪拌させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定装置により摩擦帯電量を測定し、混合攪拌1分および60分での帯電量（それぞれQ1およびQ60と表現する）比を執り評価した。

$T = (Q60 / Q1)$

○：  $T \leq 2$

△：  $2 < T \leq 3.5$

×：  $3.5 < T$

## 【0088】

【表1】



表1  
高分子重合体 (H) の製造表

高分子重合体NO.		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
塊状重合	樹脂の組成 (重量%)	スチレン 75	68	84	75	66	86.5
	アクリル酸n-ブチル	23.5	30.5	14.5	23.5	32.5	12
	内温(℃)	120	120	120	112	120	120
	重合時間(h)	6	6	6	6	6	6
希釈	樹脂の組成 (重量%)	キシレン 50	50	50	50	50	50
	メタアクリル酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
溶液重合	樹脂の組成 (重量%)	キシレン 60	60	50	60	60	50
	重合開始剤	0.34	0.34	0.2	0.34	0.34	0.34
	内温(℃)	110	110	130	110	110	110
	滴下時間(h)	8	8	8	8	8	8
物性	T <sub>g</sub> (℃)	57.3	47.2	73.6	57.2	43.8	77.3
	ピーク分子量	183000	162000	168000	550000	175000	217000

低分子重合体 (L) の製造表

低分子重合体NO.		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6	L-7	L-8
溶液重合	樹脂の組成 (重量%)	キシレン 100	100	100	100	100	100	100	40
	スチレン	82	76	95.5	82	82	73	98	82
	アクリル酸n-ブチル	17	23	3.5	17	17	26	1	17
	メタアクリル酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	重合開始剤	3	3	3	26	2	3	3	0.5
	内温(℃)	138	138	138	138	138	138	138	138
	滴下時間(h)	5	5	5	5	5	5	5	5
物性	T <sub>g</sub> (℃)	56.8	46.2	73.1	57	61.2	43.5	76.7	58.8
	ピーク分子量	10000	10000	10000	2000	28000	10000	10000	50000

【0089】

【表2】

表2

含有 ビニル基 (A)	重合体	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	重合体6	重合体7	重合体8	重合体9	重合体10
	高分子重合体 (H)	重合体H-1	重合体H-1	重合体H-2	重合体H-3	重合体H-1	重合体H-1	重合体H-4	重合体H-1	重合体H-1	重合体H-1
	低分子重合体 (L)	重合体L-1	重合体L-1	重合体L-2	重合体L-3	重合体L-4	重合体L-5	重合体L-1	重合体L-1	重合体L-1	重合体L-1
	(B) / (L) 比	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
含有ビニル基 (B)	重合体含有ビニル基 (A)	重合体B-1	重合体B-1	重合体B-2	重合体B-3	重合体B-4	重合体B-5	重合体B-6	重合体B-7	重合体B-11	重合体B-1
	T <sub>g</sub> (℃)	57	57	47	73.2	52.3	80	67.3	56.8	57	57
	密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48	1.48
	重合体含有ビニル基 (B)	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-2	重合体B-1
(A) + (B) の重合体	T <sub>g</sub> (℃)	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
	密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
	(A) / (B) 重量比	94/6	98.5/1.5	94/6	94/6	80/20	94/6	97/3	98/2	94/6	94/6
	T <sub>g</sub> (℃)	56.7	56.1	47.5	72.8	57.6	59.6	63.1	56.7	56.9	56.9
特性	分子量(Mn)	8000	8000	10000	10000	2000	28000	10000	10000	10000	10000
	分子量(Mw)	15000	15000	16000	17000	19000	19000	50000	19000	19000	19000
	分子量分布比 (Mw/Mn)	82/18	82/18	82.5/17.5	83.2/16.8	81.8/18.2	84/16	81.5/18.5	83/17	84/16	82/18
	平均分子量	15.9	1.8	10.1	17.2	12.8	18.4	9.8	6.2	13.9	25.1
特性	平均分子量	0.75	0.75	0.74	0.78	0.75	0.76	0.74	0.75	0.76	0.75
	重合性	◎ 4	△ 11	◎ 6	◎ 4	◎ 3	◎ 3	△ 11	◎ 3	◎ 1	◎ 1
	安定性	◎ 92	◎ 95	◎ 93	△ 81	◎ 95	◎ 88	△ 80	◎ 96	△ 82	◎ 85
	加工性	◎ 230	△ 195	◎ 220	◎ 220	△ 205	◎ 250	◎ 230	△ 200	◎ 225	◎ 240
特性	加工性	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	溶解性	◎ 91	◎ 90	◎ 90	◎ 91	△ 88	△ 88	◎ 82	△ 88	△ 87	◎ 83
	耐熱性	◎ 1.7	◎ 1.8	◎ 1.8	◎ 1.7	◎ 1.6	◎ 1.5	◎ 1.6	◎ 1.7	◎ 1.5	◎ 1.4

【0090】

【表3】

表2 (つづき)

1000含有 ビニル樹脂 (A)	実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
	高分子重合体 (B)	製造例B-1	製造例B-1	製造例B-5	製造例B-6	製造例B-1	製造例B-1	製造例B-1	製造例B-1
	高分子重合体 (C)	製造例C-1	製造例C-1	製造例C-6	製造例C-7	製造例C-1	製造例C-8	製造例C-1	製造例C-1
	(B) / (C) 比	30/70	30/70	30/70	30/70	30/40	30/70	30/70	5/95
グリシジル 基含有ビニ ル樹脂 (D)	1000含有 ビニル樹脂 (A)	製造例D-1	製造例D-1	製造例D-8	製造例D-9	製造例D-10	製造例D-12	製造例D-1	製造例D-13
	T <sub>g</sub> (°C)	57	57	43.7	77	57	59.1	57	56.2
	粘度 (100mm/g)	7.48	7.48	7.48	7.48	8.45	7.48	7.48	6.66
	T <sub>g</sub> (°C)	44	44	44	44	44	44	44	44
(A)+(B) の重合体	平均分子量 (g <sub>n</sub> /100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
	(A) / (B) 重量比	100/0	85/14	94/6	94/6	94/6	95.5/4.5	94/6	85/14
	T <sub>g</sub> (°C)	57.2	58	44.1	75.3	59.1	59.3	59.1	58.8
	第1ピーク分子量 (THF可溶分)	10000	10000	10000	10000	10000	50000	10000	10000
	第2ピーク分子量 (THF可溶分)	190000	190000	180000	220000	190000	190000	190000	190000
	分子量分布面積比 (第1ピーク領域/第2ピーク領域)	82/18	82/18	82.4/17.6	81.8/18.2	50/42	83.5/16.5	82/18	87/13
	ゲル分 (%)	0	25	11.2	16.8	17.5	15.1	15.3	5.7
	平均粒径 (nm)	0.75	0.73	0.75	0.74	0.75	0.77	1.8	0.76
付特性	溶解性	×	○	○	○	○	○	○	×
	安定性 (%)	○	×	○	×	×	×	○	△
	粘性	×	○	○	○	○	○	○	×
	ゲル化性	○	○	×	○	○	○	○	○
	耐熱性	○	○	○	○	×	×	○	△
	耐水性	○	○	○	○	○	×	○	○

【0091】

【発明の効果】表-2に示した如く、本発明の方法により、高速機によく対応出来、しかも高解像度で且つ画質に優れており、粉碎性も良好で、実用上優れた性能を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 GPCによるTHF可溶分の分子量分布を表

わす。

【符号の説明】

【a】 分子量が1,000~30,000の領域にある第一ピーク領域の面積を表わす。

【b】 分子量が150,000~600,000の領域にある第二ピーク領域の面積を表わす。

【図1】

